Ueber die Oxydationsproducte

des

Pseudocumols,

des symmetrischen und des benachbarten

Monobrompseudocumols.

Inaugural-Dissertation

der hohen

philosophischen Facultät der Universität Rostock

vorgelegt

von

George Walcker

aus Berlin.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1890.

Referent: Privatdocent Dr. **Töhl.**

Seinen lieben Eltern.

Entsprechend der asymmetrischen Anordnung der Methylgruppen im Pseudocumol sind theoretisch sieben Säuren denkbar, welche durch Oxydation einer, zwei oder der drei Methylgruppen zu Carboxylgruppen entstehen müssten. Aeltere Arbeiten, sowie die vorliegende haben indess zu dem Ergebniss geführt, dass in der That durch Oxydation des Kohlenwasserstoffs von den sieben möglichen nur vier zu erhalten sind. Es sind dies die Xylyl-, Paraxylyl-, Xylidin- und Trimellithsäure. Bei der Oxydation des Monobrompseudocumols liegen die Verhältnisse noch einfacher, wie im zweiten und dritten Theil der Arbeit gezeigt werden wird. Da das Pseudocumol früher nur schwer auf synthetischem Wege zu erhalten war, so stellte man die betreffenden Säuren aus anderem Ausgangsmaterial unter Benutzung oft beträchtlicher Umwege dar. So erhielt Kekulé[1]) beim Behandeln vom Brom-m-xylol, welches, um die Einwirkung zu verlangsamen, mit einem bei 120° siedenden Kohlenwasserstoff verdünnt war, mit Kohlensäure und metallischem Natrium die Xylylsäure. Das Nitril der Xylylsäure und aus diesem durch Verseifen mit Kalilauge die Säure selbst stellten Gasiorowski und Merz[2]) dar, indem sie m-Formylxylid $(CH_3)_2 \cdot C_6H_3 \cdot NH \cdot CHO$ mit Zinkstaub in einer Wasserstoffathmosphäre längere Zeit am Rückflusskühler erwärmten. Eine zweite Methode zur Darstellung des Nitrils fand Kreysler[3]). Er erhitzte gleiche Theile

[1]) Annal. 137. 186.
[2]) Ber. d. D. Ch. G. 18. 1012.
[3]) Ber. d. D. Ch. G. 18. 1713.

Tri-m-xylenylphosphat $PO(OC_8H_9)_3$ mit Cyankali. Das Destillat bestand aus einem gelbrothen, bei 221—24° siedenden Oel, identisch mit dem von Gasiorowski erhaltenen Nitril der Xylylsäure. Eine dritte Methode endlich zur Gewinnung des Nitrils ist die von Birukow[1]) angegebene. Xylidin wurde in Salzsäure gelöst und mit Natriumnitrit diazotirt. Die Mischung in erwärmte Kupfercyanürlösung eingetragen ergab das Nitril, das mit Wasserdampf abdestillirt und durch Schwefelsäure in das m-Xylylsäureamid verwandelt wurde. Letzteres wurde durch Erhitzen mit Salzsäure auf 170° in Xylylsäure zerlegt.

Ador und Meier[2]) erhielten Xylylsäure, als sie Xylylketon darstellen wollten. Sie leiteten einen Strom von Kohlenoxychlorid in m-Xylol bei Ueberschuss von Aluminiumchlorid und erhitzten dabei auf 100°. Es bildet sich hierbei zunächst das Chlorid der Xylylsäure, welches bei Gegenwart von Wasser in die Säure und Salzsäure zerfällt. Umgekehrt erhielten sie aus der Säure selbst und Phosphorpentachlorid das Chlorid der Xylyl-Säure. Aus dem Chlorid und kohlensaurem Ammon stellten sie das Xylylsäure-Amid dar. Das Phenylxylylamid bildete sich leicht durch Zusatz des Säurechlorids zu Anilin. Jacobsen und H. Meyer[3]) gingen vom Pseudocumolsulfamid aus, sie oxydirten dasselbe mit Chromsäure oder Kaliumpermanganat und erhielten eine Sulfaminxylylsäure, aus welcher durch Kalischmelze oder Erhitzen mit Salzsäure auf 210° die Xylylsäure leicht zu erhalten war. Es ist hierbei auffallend, dass durch Schmelzen mit Kali nur Xylylsäure und keine Oxysäure gebildet wird, ein Analogon findet sich indess bei der Orthosulfaminmesitylensäure, welche mit Kali geschmolzen auch nur Mesitylensäure giebt.

---

[1]) A. 240. 286.
[2]) B. 12. 1970.
[3]) B. 16. 190.

Eine sehr interessante Reaction, um die Carboxylgruppe in einen Kohlenwasserstoff einzubringen, ist die von Lellmann und Bonhöffer[1]) entdeckte. In eine erwärmte Lösung von Diphenylharnstoffchlorid in überschüssigem m-Xylol trugen sie Aluminiumchlorid ein. Es bildete sich hierbei Xyloyldiphenylamid $C_9H_9 \cdot O \cdot N(C_6H_5)_2$, welches durch Verseifung zur Xylylsäure führte. Die Oxydation des Pseudocumols selbst unternahmen zuerst Fittig und Laubinger[2]), nachdem sie sich ausreichendes Material auf synthetischem Wege hergestellt hatten. Beim Kochen des Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure erhielten sie neben Nitrosäuren und Nitropseudocumol zwei einbasische und eine zweibasische Säure. Sie destillirten die von Nitroproducten befreiten, einbasischen Säuren mit Wasserdampf ab und trennten sie ihrerseits durch die entsprechenden Kalksalze. Ausser diesen stellten sie noch die Bariumsalze dar. Bei einer von ihnen versuchten weiteren Oxydation dieser Säuren mit Chromsäuregemisch wurden dieselben, auch bei verdünnter Lösung, verbrannt.

Süssenguth[3]) oxydirte Brompseudocumol in essigsaurer Lösung mit Chromsäure und erhielt eine einbasische Säure, von der er das Kalium-, Calcium- und Bariumsalz darstellte. Von diesen Säuren ermittelte Gunter[4]) durch Entbromen mit Natriumamalgam, dass es die Monobromxylylsäure sei. Dieselbe Säure erhielt Letzterer durch directes Bromiren der Xylylsäure in Eisessiglösung. Trotzdem er die Einheitlichkeit dieser Säure bewiesen hatte, ergaben sich durch die Kalischmelze drei sowohl im Schmelzpunkt, als auch im Verhalten zu Eisenchlorid unter einander ganz verschiedene Oxysäuren.

Die Bildungsweisen der Paraxylylsäure sind vielfach dieselben, welche wir bei der Xylylsäure kennen gelernt haben.

[1]) B. 20. 2120.
[2]) A. 151. 269.
[3]) A. 215 244.
[4]) B. 17. 1608.

So erhielten, wie schon erwähnt, Fittig und Laubinger[1]) bei der Oxydation des Pseudocumols fast gleiche Mengen Paraxylylsäure neben Xylylsäure.

Kreysler[2]) erhielt das Nitril der Parasäure nach dem vorhin angedeuteten Verfahren, indem er vom Tri-o-xylenylphosphat ausging.

Das p-Xyloyldiphenylamid und aus ihm die Paraxylylsäure entsteht nach der Reaction von Lellmann und Bonhöffer[3]), wenn o-Xylol angewandt wird. Auch die Bildung der Bromparaxylylsäure geht, wie Gunter[4]) nachwies, durch directes Bromiren der Paraxylylsäure leicht von statten. Er stellte von dieser Säure das Kalium-, Barium- und Calciumsalz dar.

Als von den bisher berührten Methoden abweichend sind zwei von Jacobsen[5]) entdeckte zu betrachten. Er liess concentrirte Schwefelsäure auf Orthoxylol einwirken und erhielt eine Sulfosäure, welche, mit Cyankalium geschmolzen, das Nitril der Paraxylylsäure lieferte. Aus diesem sprengte er die Säure durch Erhitzen mit Salzsäure ab. Ebenso wie sich hier nur eine Sulfosäure gebildet hatte, fand er ferner[6]), dass durch directes Bromiren des Orthoxylols nur eine Monobromverbindung entsteht, und zwar das Bromatom in der Stellung 4. Er führte den Beweis, indem er den bromirten Kohlenwasserstoff mit Chlorkohlensäureester und Natriumamalgam erhitzte. Das Reactionsproduct war Paraxylylsäure, das Bromatom also in der Stellung 4 durch die Carboxylgruppe ersetzt. Als ein Derivat, welches bisher bei der Xylylsäure nicht bekannt ist, ist die von Schaper[7]) dargestellte Nitroparaxylylsäure zu erwähnen. Durch

[1]) A. 151. 269.
[2]) B. 18. 1711.
[3]) B. 20. 2119.
[4]) B. 17. 1609.
[5]) B. 11. 23.
[6]) B. 17. 2374.
[7]) Z. 1867. 13.

Oxydation des Nitrocumols mit Chromsäure erhalten, stellt sie eine in feinen Nadeln krystallisirende, bei 195° schmelzende Säure dar, von der ausser dem Barium- und Calciumsalz auch noch der leicht schmelzende Aethylester bekannt ist.

Oxyparaxylylsäure ist nur eine bekannt, und zwar die symmetrische, welche von Reuter[1]) aus Pseudocumenol und aus Pseudocumolsulfonsäure durch Kalischmelze dargestellt und von Jacobsen[2]) näher untersucht wurde.

Die Kenntniss der Xylidinsäure ist auf die Arbeiten von vier Autoren beschränkt. Zunächst haben Fittig und Laubinger[3]) die von ihnen dargestellten Xylyl- und Paraxylylsäuren der Oxydation mit Kaliumpermanganat unterworfen und hierbei nur diese eine Xylidinsäure erhalten, während sich der Theorie nach drei bilden könnten. Jacobsen[4]) ermittelte die abnormen Löslichkeitsverhältnisse des Zinksalzes in Wasser und schritt später zusammen mit H. Meyer[5]) zur Oxydation des Pseudocumolsulfamids mit Chamäleonlösung. Aus der gewonnenen Sulfaminxylidinsäure entstand einerseits durch Erhitzen mit Salzsäure auf 250° Xylidinsäure selbst, andererseits durch Kalischmelze die Oxyxylidinsäure. Auch von dieser Säure ist das Zinksalz in der Kälte leichter in Wasser löslich, als in der Wärme.

Dass von der Trimellithsäure endlich nur verhältnissmässig wenig Derivate bekannt sind, ist sowohl dadurch erklärt, dass die bisher beschrittenen Wege, um zu ihr zu gelangen, oft sehr umständlich und kostspielig waren, als auch durch den Umstand, dass die gleichzeitig entstehenden Nebenproducte das gewünschte Hauptproduct

---

[1]) B. 11. 30.
[2]) B. 12. 434.
[3]) A. 151. 276.
[4]) A. 10. 859.
[5]) B. 16. 190.

quantitativ überwiegen. Krinos[1]) setzte die von Fittig und Laubinger[2]) begonnene Arbeit der Oxydation des Pseudocumols fort, er liess Kaliumpermanganat auf eine schwach alkalische Lösung von Xylidinsäure einwirken, erhielt jedoch neben geringer Menge Trimellithsäure zumeist Isophtalsäure.

Günstigere Resultate ergab die Arbeit von Schreder[3]), welcher vom billigen Colophonium ausgehend, dieses mit verdünnter Salpetersäure oxydirte und neben Isophtalsäure 6 Procent des in Angriff genommenen Ausgangmaterials als Trimellithsäure erhielt.

Nach der Methode von Victor Meyer gelangte Rée[4]) zur Trimellithsäure, indem er α-sulfophtalsaures Kali mit Natriumformiat erhitzte. Geringe Mengen von Isophtalsäure waren auch hierbei entstanden. Ahrens[5]) führte die Cyanterephtalsäure, welche er aus der Amidosäure durch die Sandmeyer'sche Reaction erhalten hatte, durch Verseifen mit verdünnter Kalilauge in Trimellithsäure über. Er fand gleichzeitig, dass durch Anwendung starker Kalilösung Absprengung einer Carboxylgruppe eintrat.

Hammerschlag[6]) erhielt Trimellithsäure, als er Dioxyanthrachinoncarbonsäure mit Salpetersäure oxydirte und schloss daraus auf die Constitution der Anthrachinoncarbonsäure.

Auch Effront[7]) benutzte die Trimellithsäure zur Constitutionsbestimmung und zwar des von ihm durch Erhitzen von salzsaurem o-Toluidin mit Isobutylalcohol erhaltenen Isobutyl-o-amidoltoluols. Er führte diesen

---

[1]) B. 10. 1494.
[2]) A. 151. 269.
[3]) A. 172. 94.
[4]) A. 233. 230.
[5]) B. 19. 1635.
[6]) B. 11. 88.
[7]) B. 17. 2338.

Kohlenwasserstoff in die Isobutyltoluylsäure über, indem er zunächst die Formylverbindung und aus dieser durch Erhitzen mit Zinkstaub das Toluisobutylcyanür darstellte. Aus Letzterem erhielt er durch Verseifen die Isobutytoluylsäure und hieraus durch Oxydation Trimellithsäure.

Nach Bayer[1]) entsteht Trimellithsäure neben Isophtalsäure und Pyromellithsäureanhydrid beim Erhitzen von Hydropyromellithsäure mit Vitriolöl. Während Kohlensäure und schweflige Säure entweichen und etwas Benzoësäure sublimirt, bleibt ein Gemisch der drei- und vierbasischen Säure zurück. Durch Aether lässt sich die Trimellithsäure extrahiren, während Pyromellithsäureanhydrid zurückbleibt.

Das Anhydrid der Trimellithsäure gewann Baeyer[2]) und Andere durch Destillation der reinen Säure. Auch den Methylester stellte derselbe dar, indess gelang es ihm nicht, denselben zu reinigen.

Barth und Schreder[3]) bestimmten die Zersetzungsproducte der Trimellithsäure beim Schmelzen mit Natron als Kohlensäure, Benzol und etwas Diphenyl.

Das Barium- und Silbersalz wurde gleichfalls von Schreder analysirt. Die Kenntniss einer Sulfamin-, einer Sulfo- und einer Oxytrimellithsäure verdanken wir Jacobsen und H. Meyer[4]). Die schon erwähnte Sulfaminxylidinsäure wurde von ihnen mit Chamäleonlösung oxydirt, das Product bestand aus Sulfamin- und Sulfotrimellithsäure. Durch Kalischmelze dieser beiden Säuren entstand die Oxytrimellithsäure, welche beim Erhitzen mit starker Salzsäure in Kohlensäure und Metoxybenzoësäure gespalten wird.

Analog der Bildungsweise des Fluoresceins aus Phtalsäureanhydrid und Resorcin lässt sich ein vom Entdecker

[1]) A. Spl. 7. 40.
[2]) A. 166. 340.
[3]) B. 12. 1257.
[4]) B. 16. 192.

Schreder[1]) Fluoresceincarbonsäure benannter Körper aus dem Anhydrid der Trimellithsäure und Resorcin durch Erhitzen auf 200° darstellen. Von diesem leitet sich eine Di- und eine Tetrabromfluoresceincarbonsäure ab, welche er durch directes Bromiren mit der berechneten Menge Brom in Eisessiglösung erhielt.

Trotz dieser grossen Mannigfaltigkeit der von den Chemikern bisher eingeschlagenen Wege, um die Kenntniss der besprochenen Säuren zu vervollständigen, war es nicht möglich, alles Wünschenswerthe darüber zu ergründen. Da nun in neuester Zeit das Pseudocumol, welches aus Steinkohlentheeröl gewonnen wird, käuflich zu haben ist, stellte ich mir auf Anrathen des Herrn Professor Jacobsen die Aufgabe, durch Verarbeitung grösserer Mengen Rohmaterials die fehlenden Derivate dieser Säuren soweit als möglich zu ergänzen.

Das von mir verwandte Pseudocumol war der Fabrik von Kahlbaum in Berlin entnommen und siedete 162—168°. Die Trennung vom gleich hoch siedenden Mesitylen erfolgt daselbst nach dem Verfahren von Jacobsen[2]) und beruht auf der verschiedenen Löslichkeit der Sulfosäuren in verdünnter Schwefelsäure.

Bei der Oxydation dieses Kohlenwasserstoffs mit verdünnter Salpetersäure richtete ich mich ganz nach den von Fittig und Laubinger[3]) gemachten Angaben. Je 20 gr Pseudocumol wurden in einem Kolben mit Rückflusskühler mit 150 gr concentrirter Salpetersäure und 450 gr Wasser 24 bis 36 Stunden in gelindem Kochen erhalten. Nach dem Erkalten schied sich neben einer öligen Masse ein weiss-gelber krystallinischer Brei aus, welcher abfiltrirt und von anhängenden öligen Bestandtheilen abgesogen wurde. Zur Reinigung der erhaltenen Säuren wurden sie in die Kalksalze übergeführt und hieraus ausgefällt. Die

[1]) B. 11. 1340.
[2]) B. 9. 258.
[3]) A. 151. 269.

Entfernung der gebildeten Nitrosäuren erfolgte nach dem bekannten Verfahren durch Erhitzen mit Zinn und Salzsäure. Bei der nun vorgenommenen Destillation mit Wasserdämpfen gingen Xylyl- und Paraxylylsäure mit über, während Xylidinsäure im Destillationskolben zurückblieb. Die beim Erkalten des Destillats ausgeschiedenen Säuren führte ich in die Kalksalze über und trennte diese durch partielle Krystallisation. Die aus den unkrystallisirten Salzen ausgefällten Säuren stimmten in ihrem Verhalten und Schmelzpunkt mit den bisher gemachten Angaben vollständig überein. Die Xylylsäure schmolz bei 126°. die Paraxylylsäure bei 163°. Der Schmelzpunkt der Xylylsäure scheint jedoch in Wirklichkeit etwas höher zu liegen. Jacobsen[1]) bestimmte denselben später zu 126,5°, ich selbst erhielt durch Reinigung der Säure als Bromxylylsäuremethylester (siehe später im II. Theil dieser Arbeit) eine als absolut rein zu betrachtende Xylylsäure, welche erst bei 127° schmolz.

[1]) B. 16. 1169.

Paraxylylsäure-Methylester.

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}OOCH_3$$

5 gr reiner Paraxylylsäure wurden in 50 gr Methylalkohol gelöst und getrocknetes Salzsäuregas bis zur vollständigen Sättigung der mit Eis gekühlten Lösung eingeleitet. Nachdem die Lösung während 8 Tage im Eisschrank bei Seite gestellt war, wurde sie der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schieden sich Krystalle aus, welche nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt 35—36° besassen. Dieselben bestehen aus weissen, glänzenden Blättchen, an der Spitze abgeschrägt und an der Luft leicht verwitternd. Der Ester besitzt einen angenehmen, aromatischen Geruch, ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser wenig löslich und wird durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge leicht verseift. Die bei der Destillation im Kolben zurückgebliebene Säure wurde abgesogen und ausgewaschen. Auch schon vor jeder ferneren Reinigung zeigte sie den Schmelzpunkt 280°, es hatte sich demnach bei der Oxydation wahrscheinlich nur die eine Xylidinsäure:

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}OOH \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}OOH$$

gebildet, obgleich sich von der Xylylsäure eine Xylidinsäure, der Formel:

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}OOH : \overset{2}{C}OOH \cdot \overset{4}{C}H_3$$

entsprechend, und von der Paraxylylsäure eine solche:

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{C}OOH \cdot \overset{3}{C}OOH \cdot \overset{4}{C}H_3$$

ableiten liesse.

Da die Xylidinsäure selbst sowohl wie auch ihre Salze schlecht krystallisiren, sich demnach kein sicherer Schluss auf die Einheitlichkeit der erhaltenen Säure machen liess, so stellte ich von einem Theil derselben den Methylester dar.

Xylidinsäure-Metylester.

$$C_6H_3 \begin{cases} 1 & COO \cdot CH_3 \\ 3 & CH_3 \\ 4 & COO \cdot CH_3 \end{cases}$$

Auf gleiche Art, wie der Ester der Paraxylylsäure dargestellt, besteht derselbe aus (1 cm) langen, breit gedrückten Nadeln, welche einen aromatischen Geruch besitzen und an der Luft ziemlich beständig sind. In Alkohol und Aether leicht löslich, wird er vom Wasser nur sehr wenig aufgenommen und durch längeres Erhitzen mit Kalilösung allmälig verseift. Der Ester schmilzt bei 72° und lässt sich zwischen 290 und 300° unzersetzt überdestilliren. Das Destillat erstarrt zu einer Krystallmasse, welche gleichfalls bei 72° schmilzt. Zur Reindarstellung der Xylidinsäure scheint er sich sehr gut zu eignen. Die aus demselben durch Verseifen erhaltene Säure schmolz bei 283° und dürfte hiermit der endgültige Beweis geliefert sein, dass sich nur eine Xylidinsäure von der Stellung

$$C_6H_3 \cdot \overset{1}{COOH} \cdot \overset{3}{CH_3} \cdot \overset{4}{COOH}$$

bei der Oxydation des Pseudocumols bildet.

Es schien mir unnöthig, zur weiteren Darstellung der Trimellithsäure von reiner Xylidinsäure auszugehen, wie Krinos in seiner Arbeit verfahren ist; ich unterwarf vielmehr das Gemisch der drei durch Oxydation mit Salpetersäure erhaltenen Säuren der Einwirkung stark verdünnter, schwach alkalischer Chamäleonlösung. Natürlich

liess sich in diesem Falle die zu verwendende Menge Kaliumpermanganat vorher nicht bestimmen, ich verfuhr daher so, dass ich unter Erwärmen im Wasserbade auf 60—80° so lange von der Oxydationsflüssigkeit in kleinen Portionen zusetzte, als nach zwölfstündiger Einwirkung noch eine Entfärbung eintrat. Ich verbrauchte auf 160 gr Säuregemisch 400 gr Kaliumpermanganat, entfernte die letzte schwache Röthung durch wenig Alkohol und verdampfte die vom ausgeschiedenen Manganoxyduloxyd abfiltrirte Lösung auf den dritten Theil ihres Volumens.

Krinos erhielt nun durch Ansäuren mit Salzsäure eine Fällung von Isophtalsäure, während die gebildete Trimellithsäure in Lösung blieb, bei mir dagegen erstarrte die ganze Flüssigkeit durch Säurezusatz zu einem dicken Krystallbrei, welchen ich so lange mit Salzsäure versetzte, bis das abgesaugte Filtrat durch Säure nicht mehr verändert wurde. Das Filtrat hinterliess eingedampft nur einen geringen Rückstand, aus freier Trimellithsäure bestehend, bei Weitem der grössere Theil dieser Säure war als saures Kalisalz zusammen mit Isophtalsäure ausgeschieden. Da Letztere als freie Säure gefällt war, so liess sie sich von dem Kalisalze leicht durch Behandeln mit Alkohol trennen. Die Isophtalsäure, sowie ein geringer Theil des sauren Salzes gingen in Lösung und konnten abfiltrirt werden. Der Rückstand des verdampften Filtrates wurde wiederum mit wenig Wasser ausgewaschen, wodurch das Kalisalz entfernt wurde. Da Krinos die hierbei entstehende Isophtalsäure genügend identificirt hat, so begnügte ich mich mit der Bestimmung des Schmelzpunktes, welcher über 300° lag. Die Quantität dieses gebildeten Nebenproductes war auch bei mir recht bedeutend und darum sehr störend, der Grund der Entstehung dürfte in der bei der Oxydation wachsenden Alkalität der Flüssigkeit zu suchen sein; es ist demnach angezeigt, durch öfteren Säurezusatz die schädliche Einwirkung des freien Alkalis zu inhibiren. Spätere

Versuche, die Bromxylylsäuren zu Bromtrimellithsäuren zu oxydiren erwiesen die Richtigkeit dieser Voraussetzung. Da die Kalisalze der Trimellithsäure bisher nicht bekannt waren, so untersuchte ich dieselben eingehend.

Primäres (saures) Kalisalz der Trimellithsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}COO\cdot K\\COO\cdot H\\COO\cdot H.\end{cases} + H_2O$$

Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt stellt dasselbe feine, weiche, concentrisch vereinigte Nadeln dar, welche in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht, in Alkohol wenig löslich sind.

Krystallwasserbestimmung:

0,712 gr verloren beim Trocknen bei 110—120° 0,044 gr H_2O.

Für 1 Mol, H_2O berechnet 6,8%,
gefunden 7,2%.

Kalibestimmung:

0,4235 gr lieferten 0,135 gr K_2SO_4 oder 0,0605 K,
entsprechend gefunden 14,3% K,
berechnet 14,7% K.

Auch durch Titration mit $^1/_5$ Normalkalilauge wurde obige Formel bestätigt.

0,280 gr krystallwasserfreies Salz
verbrauchten 11,4 ccm $^1/_5$ N = KOH,
berechnet 11,3 „ „ „

Tertiäres (neutrales) Kalisalz der Trimellithsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}COO\cdot K\\COO\cdot K\\COO\cdot K.\end{cases} + 3\,H_2O$$

Zur Darstellung dieses Salzes wurde ein Theil des primären Kalisalzes in Wasser gelöst und mit Kalilauge genau saturirt. Beim Eindampfen schieden aus der

syrupösen Lauge derbe, ziemlich grosse und feste Krystalle des rhombischen Systems aus, welche in Wasser, selbst in kaltem sehr leicht, in Alkohol kaum löslich waren. Schon beim Stehen in feuchter Luft zerfliessen dieselben zu einem zähen Syrup. Die wässrige Lösung des Salzes giebt mit Eisenchloridlösung einen rothbraunen, amorphen Niederschlag, in viel Wasser löslich, durch Kobalt, Zinn und Quecksilbersalze wird keine Fällung hervorgerufen, wohl aber durch Kupfersulfatlösung. Es entsteht ein tiefblauer Niederschlag.

Krystallwasserbestimmung:

0,569 gr des im Exsiccator getrockneten Salzes verloren bei 110—120° 0,082 gr H_2O,

entsprechend 14,4% H_2O

für 3 Mol. berechnet 14,2% „

Kaliumbestimmung.

0,543 gr des krystallwasserfreien Salzes gaben 0,4445 gr K_2SO_4 oder 0,199 K,

demnach gefunden 36,6% K,

berechnet 36,1% „

Secundäres (saures) Kalisalz der Trimellithsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}COO\cdot H\\COO\cdot K\\COO\cdot H.\end{cases} + 2\ H_2O$$

Dasselbe wurde dargestellt durch Vermischen zweier Lösungen jener beiden Salze, welche in berechneter Menge zur Bildung des secundären Salzes darin enthalten waren. Das durch Verdampfen der Lösung erhaltene Salz steht in jeder Beziehung in der Mitte der beiden ersteren. Die Krystalle sind weicher, als die des neutralen, härter

als die des primären Salzes und verhalten sich bezüglich ihrer Löslichkeit auch dementsprechend.

Krystallwasserbestimmung:

0.262 gr lufttrockenes Salz verloren bei 110—120° getrocknet 0,030 gr H_2O,

entsprechend 11,4%,
für 2 Mol. berechnet 11,2%.

Kaliumbestimmung:

0,343 gr des krystallwasserfreien Salzes gaben 0,208 K_2SO_4 oder 0,093 K,

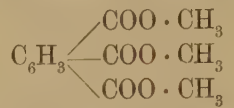
demnach gefunden 27,1% K,
berechnet 27,2% „

Kupfersalze der Trimellithsäure.

Wie schon erwähnt, erzeugt eine Lösung von Kupfersulfat in der Lösung des neutralen trimellithsauren Kali einen blauen Niederschlag. Erwärmt man das Gemisch, so vermehrt sich der Niederschlag erheblich, und das Filtrat giebt eingedampft kleine, in der Farbe dem Kupr. sulfur. ammoniat. ähnliche Krystalle, welche sich nur schwer wieder in Wasser lösen lassen, bei längerem Erhitzen sich vielmehr in die unlösliche amorphe Verbindung verändern. Letztere ist in Wasser ganz unlöslich, ihrer Zusammensetzung nach wird sie wahrscheinlich durch Zusammentreten zweier Moleküle entstanden sein, wie ein ähnliches Verhalten auch schon bei den zweibasischen Säuren beobachtet ist. So verhält sich z. B. nach Jacobsen das Kalksalz der Xylidinsäure dementsprechend. Durch Abdampfen einer in der Kälte und verdünnt bereiteten Mischung von neutralem Kalisalz und schwefelsaurem Kupfer im Vacuo über Schwefelsäure erhielt ich kleine, tiefblaue Krystallwarzen, welche schon

im Exsiccator verwitterten und farblos wurden. Auch dieses Salz liess sich nicht wieder ohne Zersetzung in Lösung bringen und konnte daher über seine wirkliche Zusammensetzung nichts weiter ermittelt werden.

Trimellithsäure-Trimethylester.



Baeyer[1]) hat diesen Ester durch Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz der Trimellithsäure dargestellt, er konnte denselben jedoch, da er nicht krystallisirt, nicht reinigen und schildert ihn als eine zähe, schmierige Masse. Da mir grössere Mengen reiner Säure zur Verfügung standen, so versuchte ich die Aetherbildung nach dem öfters bewährten Verfahren des Einleitens von Salzsäuregas in eine methylalkoholische Lösung von 25 gr Trimellithsäure. Die gesättigte Lösung liess ich 24 Stunden in der Kälte stehen, um sie dann längere Zeit und mit sehr allmäliger Steigerung der Temperatur im Wasserbade am Rückflusskühler zu erwärmen. Das Product wurde nun in weiten Glasschalen der freiwilligen Verdunstung überlassen. Es schied sich hierbei eine ölige, gelb-bräunliche Substanz aus, welche, vom Alkohol getrennt, den Angaben Baeyers ganz entsprach. Da weder durch starke Abkühlung, noch durch Auflösen in heissem Alkohol und langsames Erkaltenlassen eine Krystallisation eintrat, so destillirte ich den gewonnenen Ester zur Reinigung desselben im stark luftverdünnten Raume. Ich erhielt ein vollständig farbloses, wasserhelles Destillat von zäh-flüssiger Consistenz. Dasselbe war geruchlos, in Alkohol und Aether leicht löslich, durch Wasser wurde nur wenig aufgenommen. Durch partielles

[1]) A. 166. 340.

Verseifen mit berechneter Menge Kaliumhydroxyd liessen sich beide estersauren Kalisalze darstellen. Dieselben sind gut krystallisirbar und in Wasser löslich.

Zur Gewinnung der Trimellithsäure aus dem erhaltenen sauren Kalisalz wurde Letzteres mit starker Salzsäure verrieben und mit Aether extrahirt. Der nach dem Verdampfen des Aetherauszuges erhaltene Rückstand wurde in Wasser gelöst, um etwa beigemischte Isophtalsäure zu entfernen, von dieser abfiltrirt und das Filtrat abermals verdampft. Die zurückbleibende Säure war etwas gelblich gefärbt, schmolz indess durchgängig bei circa 220°. Auf Platinblech verbrannt, hinterliess sie nur einen sehr unbedeutenden Kalirückstand. Durch Auflösen der scharf getrockneten Säure in wasserfreiem Aether und Filtriren wurde die Verunreinigung durch saures Kalisalz vollständig entfernt und die Säure besass nun den Schmelzpunkt 219°, wie derselbe bereits von Rée[1]) ermittelt ist. Durch Destillation der Trimellithsäure im Vacuo, wobei das zuerst übergehende Hydratwasser derselben entfernt wurde, erhielt ich das Anhydrid der Säure als krystallinische Masse, deren Schmelzpunkt bei 158° bestimmt wurde. Sonst mit den von Baeyer u. A. darüber gemachten Angaben übereinstimmend, wäre noch zu erwähnen, dass das Anhydrid längere Zeit mit Wasser, oder auch Alkohol in Berührung gelassen, wieder in das Hydrat der Säure umgewandelt wird.

Da sich bei der Darstellung der Trimellithsäure gezeigt hatte, dass durch Alkali leicht eine Carboxylgruppe abgesprengt wird, ein Umstand, der, wie schon oben bemerkt, grosse Verluste bei der Oxydation der Xylidinsäure veranlasst und zur Bildung von Isophtalsäure

[1]) A. 233. 230.

führt, so schien es interessant nachzuweisen, ob auch durch Säuren eine derartige Sprengung des Moleküls eingeleitet würde. Zu diesem Zweck wurden 0,5 gr reiner Trimellithsäure mit 10 ccm starker Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr erhitzt. Es zeigte sich jedoch weder bei einer Temperatur von 180°, noch bei 220° irgend eine Gasentwickelung durch entstandenen Druck im Rohre an, auch ergab die nach dem Erkalten aus der Salzsäure auskrystallisirte und gewaschene Säure den unveränderten Schmelzpunkt 219°. Die Trimellithsäure wird demnach durch Säuren auch bei hoher Temperatur und Druck nicht zerlegt. Zu gleichfalls negativem Resultate führte die versuchte Nitrirung der Trimellithsäure mit Salpeter-Schwefelsäure. Trotz längere Zeit ausgeführter Erhitzung des Gemisches blieb die Säure unverändert. Es scheinen demnach die Säuren mit drei und mehr Carboxylgruppen nicht direct in die Nitrosäuren übergeführt werden zu können.

Leichter zugänglich erwies sich die Trimellithsäure gegen die Einführung eines Bromatoms in dieselbe. Der Versuch wurde angestellt, indem Trimellithsäure in Eisessig suspendirt und einige Zeit nach Zusatz einer genügenden Menge Brom digerirt wurde. Die hierdurch erzielte klare Lösung schied beim Erkalten eine weissgelbliche Masse aus, welche abfiltrirt und gewaschen bei 225—26° schmolz. Brom liess sich in derselben leicht nachweisen, doch gelang es nicht, die gebildete, bromirte Säure von unangegriffener Trimellithsäure zu trennen, weil beide ziemlich gleich sind bezüglich ihrer Löslichkeitsverhältnisse. Zudem konnte man nicht wissen, ob man es nicht mit einem Gemisch verschieden hoch bromirter Producte zu thun hatte.

Ich schlug daher zur Darstellung der Bromtrimellithsäure einen Umweg ein, indem ich zunächst den bromirten Kohlenwasserstoff darstellte und diesen oxydirte. Es ist die Syntese der Monobrompseudocumolmonocarbonsäure

oder kurz Bromxylylsäure schon von Süssenguth[1]) auf diesem Wege ausgeführt worden, und es diente mir sein Verfahren sowie die später von B. Schultz[2]) ausgeführte Arbeit über gebromte Toluyl- und Phtalsäuren als Grundlage für die meine.

Zunächst die Darstellung des Monobrompseudocumols geht sehr leicht nach den Verfahren von Beilstein und Kögler[3]), sowie Ernst und Fittig[4]) von statten. In beiden Arbeiten ist nur die angewandte Menge des Brom verschieden, da Ernst und Fittig behaupten, dass auf ein Mol. C_9H_{12} ein At. Br. zur Darstellung des Monobromproductes aus der Hälfte des in Arbeit genommenen Pseudocumols genüge, bei weiterem Zusatz von Brom würde das schon gebildete Bromderivat höher bromirt, während die andere Hälfte des Kohlenwasserstoffs intact bliebe. In der That verhält sich die Einwirkung nicht dementsprechend. Ich wandte auf 1 Mol. C_9H_{12} auch ein Mol. Br. an und erhielt fast nur Monobromproducte. Zu 340 gr Pseudocumol wurden nach Zusatz von 5 gr Jod und beständiger Abkühlung des den Kohlenwasserstoff enthaltenden Kolben 230 gr Brom in kleinen Mengen unter Umschütteln zugesetzt. Der ganze Kolbeninhalt erstarrte hierauf breiartig, und um möglichst sicher zu gehen und keine höher bromirten Producte zu erhalten, brachte ich den Krystallbrei auf einen Trichter und sog ihn sorgfältig vom Flüssigen ab. Zu diesem Letzteren wurden auf gleiche Weise die noch fehlenden 230 gr Brom (denn den Molekulargewichten entsprechen 240 gr C_9H_{12} : 460 gr Br.) zugesetzt, wodurch zum zweiten Male ein Krystallbrei entstand. Die von dieser Masse abge-

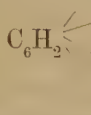
[1]) A. 215. 244.
[2]) Dissertat. 1886. B. Schultz, Rostock.
[3]) A. 137. 323.
[4]) A. 139. 188.

sogene Flüssigkeit wurde durch starkes Abkühlen und Trennen der noch ausscheidenden Krystalle so weit als möglich vom gelösten, festen Monobrompseudocumol befreit. Jacobsen[1]) hat nun beobachtet, dass neben dem festen Bromkohlenwasserstoff gleichzeitig in geringer Menge ein flüssiger entsteht. Diese Angabe wurde bestätigt, indem die restirende Flüssigkeit der fractionirten Destillation unterworfen wurde. Nachdem zuerst Wasser und sehr wenig unangegriffenes Pseudocumol übergegangen war, stieg das Thermometer schnell auf 230° und bei Weitem die grösste Menge destillirte zwischen 230—60° über. Das im Destillirkolben Zurückgebliebene ging selbst bei 280° nicht über und musste demnach aus höheren Bromproducten bestehen, doch war es so wenig, dass dadurch die Annahme von Fittig und Ernst widerlegt ist. Dibrompseudocumol bildet sich bei niederer Temperatur und vorsichtigem Bromzusatz nur in sehr geringem Maasse. Das auf diesem Wege erhaltene feste Monobrompseudocumol wurde aus Alkohol umkrystallisirt und schmolz darnach bei 71—73°. Ganz rein soll es bei 73° schmelzen. Die Oxydation des Brompseudocumols zu Bromxylylsäure erfolgte nach dem Verfahren von Süssenguth[2]) mittelst Chromsäure in Eisessiglösung. Nachdem die Einwirkung durch gelindes Erwärmen in Gang gesetzt war, verlief sie ohne weitere Wärmezufuhr ganz leicht, im Gegentheil, es musste das Gemisch mitunter abgekühlt werden, da bei einer 60° übersteigenden Temperatur eine schwache Entwickelung von Kohlensäure auftrat. Nach beendeter Reaction wurde die erhaltene Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, es schied hierbei die grössere Menge der Säure aus. Die noch in Lösung gebliebene Säure erhielt ich durch starkes Ansäuern mit Salzsäure, welche die Löslichkeit derselben beeinträchtigt. Die so gewonnene

[1]) B. 19. 1223.
[2]) 215. 244.

Bromxylylsäure wurde aus heissem Wasser mehrfach umkrystallisirt und zeigte den Schmelzpunkt 171—73° (nach Süssenguth 172—73°).

s. Bromxylylsäure-Methylester.



Die Darstellung des bisher unbekannten Methylesters erfolgte nach dem bereits wiederholt beschriebenen Verfahren durch Einleiten von Salzsäuregas in die alkoholische Lösung der betreffenden Säure. Dieser Aether bildet 1—2 cm lange, feine, etwas zusammengedrückte Nadeln mit abgeschrägter Spitze. In Alkohol und Aether ist derselbe leicht löslich, in Wasser dagegen fast unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 51°. Mit alkoholischer Kalilauge längere Zeit erwärmt wird er zerlegt, und die wiedererhaltene Säure schmilzt nun bei 173°.

Gunter[1]) führte den Beweis, dass diese Bromxylylsäure ein Derivat der Xylylsäure sei, indem er dieselbe durch Natriumamalgam entbromte. Zum selben Resultat führte die vorgenommene Entbromung mit Zink und Ammoniak. Die hierbei gewonnene Xylylsäure, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren als absolut rein zu betrachten war, schmolz bei 127°. Die bisherigen Angaben 126 bis 126,5 sind demnach nicht ganz richtig. (vide pag. 13 unten.)

Die Constitution dieser Bromxylylsäure ist hiermit genügend bewiesen, es entspricht derselben die Formel:

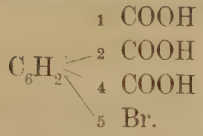
$$C_6H_2 \cdot \overset{1}{COOH} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{4}{CH_3} \cdot \overset{5}{Br}.$$

---

[1]) B. 17. 1608.

Zum Unterschiede von der später dargestellten benachbarten Bromxylylsäure kann man diese als die symmetrische bezeichnen, da sie sich vom symmetrischen Brompseudocumol ableitet. Zur Ueberführung dieser Säure in die ihr entsprechende symmetrische Bromtrimellithsäure löste ich 20 gr derselben in schwach überschüssigem Kalicarbonat und versetzte die Lösung allmälig mit der berechneten Menge, nämlich 42 gr. Kaliumpermanganat. Die Operation, welche im Dampfbade vorgenommen wurde, nahm zehn Tage in Anspruch, indem erst dann eine neue Portion Chamäleonlösung zugesetzt wurde, sobald die Lösung farblos geworden war. Nachdem ich, wie früher erwähnt, bei der Darstellung der Trimellithsäure die Erfahrung gemacht hatte, dass die stark alkalisch werdende Flüssigkeit auf die gebildete Säure einwirkt und Kohlensäure abgespalten wird, brauchte ich bei dieser Oxydation die Vorsicht, die Alkalität täglich fast gänzlich mit Salzsäure abzustumpfen. Die Oxydation wird hierdurch offenbar verlangsamt, auch ist es nicht gelungen, die Bildung von Isophtalsäure auf diese Art gänzlich, nicht einmal annähernd zu vermeiden, immerhin glaube ich, dass ich es nur dieser Vorsichtsmassregel zu danken habe, dass ich überhaupt, wenn auch nur wenig, Bromtrimellithsäure erhalten habe. Nachdem die Chamäleonlösung verbraucht war, wurde von ausgeschiedenen Mangansauerstoffverbindungen abfiltrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Es entstand ein reichlicher, weisser Niederschlag einer Säure, welcher später als Bromisophtalsäure erkannt wurde. Die hiervon getrennte Flüssigkeit verdampfte ich zur Trockne und nahm den Rückstand mit Aether auf. Die nach dem Verdunsten des Letzteren zurückgebliebene Bromtrimellithsäure wurde von beigemischter Bromisophtalsäure durch Auflösen in Wasser befreit.

s. Bromtrimmellithsäure.



Aus sehr eingeengter, wässriger Lösung krystallisirt dieselbe in kleinen Drusen, welche aus Säulen des rhombischen Systems zusammengesetzt sind. Dieselbe Lösung im Vacuo über Schwefelsäure verdampft, hinterlässt Krystalle von etwas compacterer Structur. Der Schmelzpunkt der Säure liegt bei 223—26°. In Wasser, Alkohol, Aether, Benzol und Petroleumaether ist sie nahezu gleich leicht löslich. Nur die Salze der Alkalien sind deutlich krystallinisch und in Wasser sehr leicht löslich. Mit den alkalischen Erdmetallen geht die Säure Verbindungen ein, welche sich beim Wiederauflösen in Wasser zersetzen. Durch Schwermetallsalze werden in der Lösung des bromtrimellithsauren Ammons meist amorphe Niederschläge erzeugt. So giebt Silbernitrat einen weissen, in Wasser und verdünnten Säuren unlöslichen, in Ammoniak leicht löslichen Niederschlag. Eisenchlorid fällt rothbraun. Kupfersulfat hellgrün. Nur durch Quecksilberchlorid und Zinksulfat trat keine Fällung ein. Durch Trocknen bis 150° wurde das Gewicht der Säure nicht verändert, sie enthält demnach kein Krystallwasser. Die oben angeführte Constitution wurde ermittelt, indem die Säure durch Kalischmelze in die Oxytrimellithsäure übergeführt wurde. Es entstand eine mit der von Jacobsen[1]) aus Sulfamintrimellithsäure erhaltenen identische Oxysäure, welche entwässert bei 240—45° schmolz (nach Jacobsen 235° uncorrig.). Durch Eisenchlorid tritt in der wässrigen Lösung der Säure auch bei grosser Verdünnung eine dunkel braunrothe Färbung auf. Das

[1]) B. 16, 192.

Bariumsalz ist durch die durchsichtigen, in Wasser schwer löslichen Prismen gekennzeichnet.

Die schon früher (S. 22) ausgesprochene Vermuthung, dass sich durch directes Bromiren ein Gemisch verschieden hoher Bromtrimellithsäuren bildet, bestätigte sich jetzt, indem ich die damals erhaltene Säure, deren Schmelzpunkt mit dem der symmetrischen Bromtrimellithsäure nahezu übereinstimmte, gleichfalls in die Oxysäure durch Kalischmelze verwandelte. Ein Körnchen der Schmelze in Wasser gelöst, gab mit Eisenchlorid gleichfalls eine dunkel rothbraune Färbung, nachdem jedoch die erhaltene Oxysäure durch Ueberführung in das Bariumsalz gereinigt war, stieg der Schmelzpunkt derselben auf 285°, und es ist bekannt, dass mit steigendem Gehalt an Brom der Schmelzpunkt organischer Körper höher gerückt wird. Welche Bromverbindung vorgelegen hatte, war mir in Anbetracht des geringen Quantums nicht möglich zu entscheiden.

Bromisophtalsäure.

$$C_6H_3\begin{cases}{}^{1}\,COOH\\ {}^{2}\,Br\\ {}^{5}\,COOH\end{cases}$$

Dieselbe ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in kochendem Wasser wird ein Wenig derselben, in Alkohol reichliche Mengen gelöst. Aus verdünntem Weingeist krystallisirt die Säure in kleinen, weissen Krystallen, welche erst weit über 300° erhitzt, unter Zersetzung schmelzen. Die Salze derselben zeigen nur geringe Krystallisationsfähigkeit. Durch Behandeln der Säure mit Zinkstaub und Ammoniak erhielt ich einen bromfreien Körper, welcher bei einer 300° übersteigenden Temperatur schmolz und hierdurch genügend als Isophtalsäure charakterisirt ist.

Wie schon erwähnt (S. 24), giebt es nach Jacobsen's[1]) Entdeckung ausser dem symmetrischen Monobrompseudocumol noch ein zweites benachbartes, dem die Formel:

$$C_6H_2 \cdot \overset{1}{C}H_3 \cdot \overset{2}{B}r \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{C}H_3$$

zukommt. Später fand derselbe[2]), dass sich dieses Letztere auch aus dem Ersteren durch Umlagerung mittelst concentrirter Schwefelsäure darstellen liess. Da es nun wahrscheinlich war, dass sich von diesem neuen Kohlenwasserstoff auch neue Oxydationsproducte ableiten würden, so stellte ich mir nach dem Verfahren von Jacobsen ein grösseres Quantum des v. Brompseudocumols dar.

300 gr reines, festes Bromcumol wurden fein zerrieben, in 1500 gr schwach rauchender Schwefelsäure eingetragen und während vier Wochen unter häufigem Umschütteln des Gemisches an einem Ort von ca. 20° Temperatur der Einwirkung überlassen. Unter Bildung von schwefliger Säure färbte sich die Mischung roth, gleichzeitig löste sich ein Theil des Kohlenwasserstoffs auf. Als nach Ablauf jener Zeit keine Veränderung mehr zu beobachten war, wurde das erhaltene Product in viel Wasser gegossen, wodurch sich unangegriffenes Brompseudocumol als feste Masse ausschied. Hiervon abgegossen, wurde die Flüssigkeit mit Natroncarbonat gesättigt und eingedampft. Zuerst krystallisirte reines brompseudocumolsulfonsaures Natron aus. Die späteren Ausscheidungen, welche gleichzeitig schwefelsaures Natron enthielten, liessen sich durch heisses Wasser leicht von Letzterem befreien, da das ausgeschiedene sulfosaure Salz nur schwer wieder in Lösung geht.

140 gr eines beim Bromiren erhaltenen Gemisches von festem und flüssigem Brompseudocumol behandelte ich in gleicher Weise mit 700 gr schwach rauchender

[1]) B. 19. 1223.
[2]) B. 21. 2922.

Schwefelsäure. Auch hierbei erhielt ich v. brompseudocumolsulfonsaures Natron, nur in etwas geringerer Ausbeute, weil sich das breiige Gemisch der beiden Kohlenwasserstoffe schlecht fein zerreiben lässt und dadurch viel vom festen Antheil unangegriffen bleibt. Nach einmaligem Umkrystallisiren des mit den Angaben Jacobsen's vollständig übereinstimmenden sulfosauren Salzes wurde der bromirte Kohlenwasserstoff durch Absprengen mit concentrirter Salzsäure bei 190—200° gewonnen. Bei 180° erfolgte noch keine Zersetzung, auch darf man das Quantum der Salzsäure nicht zu gering wählen, um Erfolg zu haben. Ich wandte auf 10 gr trockenen, fein zerriebenen Salzes 40 ccm rauchende Salzsäure an.

Der erhaltene braun gefärbte Kohlenwasserstoff wurde mit Natroncarbonat und Wasser gewaschen, getrocknet und der Destillation unterzogen. Ich erhielt 150 gr reines, farbloses, bei 237—38° siedendes v. Brompseudocumol.

Der Versuch, auch dieses mit Chromsäure zu oxydiren, schlug vollständig fehl, da selbst in Eisessiglösung und ganz schwacher Erwärmung eine totale Verkohlung eintrat, indem Kohlensäureentwickelung und Bromausscheidung sich geltend machten. Verdünnte Salpetersäure dagegen wirkte sehr günstig ein. Je 40 gr $C_9H_{11}Br$ wurden mit 300 gr Salpetersäure und 900 gr Wasser 24 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Beim nachherigen Erkalten der Mischung schieden weisse, flockige Krystalle aus, welche auf einem Filter gesammelt, gewaschen und zur Trennung von unangegriffenem Kohlenwasserstoff mit Natroncarbonatlösung aufgenommen wurden. Durch Reduction mit Zinn und Salzsäure von Nitrosäuren befreit, schmolz die erhaltene Säure, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, ziemlich constant zwischen 160° und 163°. Es schien sich demnach nur eine Säure gebildet zu haben, indess war die Ausbeute eine so geringe, dass ich mich veranlasst sah, zur Oxydation

eine nur mit dem doppelten Gewicht Wasser verdünnte Salpetersäure anzuwenden. Hierdurch wurde der Kohlenwasserstoff fast vollständig in Säure verwandelt, welch letztere, wie oben beschrieben, gereinigt und in das Bariumsalz übergeführt wurde. Beim Eindampfen der Lösung desselben schieden zuerst Krystalle aus, deren Säure gleichfalls bei 160° schmolz, es zeigte sich jedoch bald, dass die aus der weiter concentrirten Lauge ausscheidenden Massen nicht mehr einheitlich und wenig krystallinisch waren. Allem Anschein nach hatte sich durch Einwirkung der stärkeren Salpetersäure auch etwas zweibasische Säure gebildet. Eine Trennung durch Krystallisiren der Säuren selbst, oder ihrer Salze, erwies sich als unzulänglich, ich unterwarf darum das Säuregemisch der Destillation mit Wasserdämpfen, mit denen die einbasische Bromxylylsäure leicht überging. Die im Destillirgefäss zurückgebliebene Säure, welche bräunlich gefärbt und nicht krystallinisch war, entzog sich der geringen Menge wegen der genaueren Untersuchung. Die Behauptung, dass die vorliegende Säure eine Bromxylidinsäure sei, dürfte nicht zu gewagt erscheinen in Anbetracht des eigenthümlichen Verhaltens des Bariumsalzes. Dasselbe ist an sich leicht löslich und scheidet nur aus ziemlich concentrirter Lösung aus, beim wieder versuchten Auflösen dagegen entsteht eine geradezu unlösliche Verbindung, wahrscheinlich durch Zusammentreten zweier Moleküle. Jacobsen beobachtete einen ganz analogen Fall beim Kalksalz der Xylidinsäure und sprach zuerst jene Vermuthung aus.

v. Bromxylylsäure.

$$C_6H_2 \cdot \overset{1}{COOH} \cdot \overset{2}{CH_3} \cdot \overset{3}{Br} \cdot \overset{4}{CH_3}$$

Die durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigte Säure schmolz bei 167°. In heissem Wasser ist dieselbe löslich und scheidet beim Erkalten der Lösung fast voll-

ständig als weisse, flockige Masse aus. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt sie in Form kurzer Nadeln. In reinem Alkohol, Aether und Benzol ist sie sehr leicht löslich. Die Lösung des v. bromxylylsauren Ammons erzeugt mit Metallsalzen fast durchgängig amorphe Niederschläge. Die Salze der Alkalien sind sehr leicht in Wasser löslich.

v. Bromxylylsaures Barium.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2 \cdot Br \cdot (CH_3)_2 \cdot COO \\ C_6H_2 \cdot Br\,(CH_3)_2 \cdot COO \end{matrix}\right\rangle Ba + 3H_2O.$$

Aus der Säure durch Kochen mit Wasser und Bariumcarbonat dargestellt, krystallisirt dasselbe aus der eingeengten Lösung in Form seidenglänzender fettig, anzufühlender Schuppen, welche sich in heissem Wasser leicht lösen.

Krystallwasserbestimmung:

0,1755 gr lufttrocknen Salzes verloren bei 120° T. getrocknet 0,0145 gr H_2O,

entsprechend 8,26%

für 3 Mol. H_2O berechnet 8,3%.

Bariumbestimmung:

0,161 gr von Krystallwasser befreiten Salzes gaben 0,063 $BaSO_4$ oder 0,037 Ba,

entsprechend 23% Ba,

berechnet 23,2% Ba.

v. Bromxylylsaures Calcium.

$$\left.\begin{matrix} C_6H_2 \cdot Br\,(CH_3)_2 \cdot COO \\ C_6H_2 \cdot Br\,(CH_3)_2 \cdot COO \end{matrix}\right\rangle Ca + 4H_2O.$$

Auf analoge Weise, wie das Bariumsalz, erhielt ich das Calciumsalz. Dasselbe krystallisirt in prismatischen Tafeln, welche sich in heissem Wasser noch leichter als jenes auflösen.

Krystallwasserbestimmung:

0,263 gr lufttrockenen Salzes verloren bei 120° T.
0,033 gr H_2O oder 12,5% H_2O,
für 4 Mol. H_2O berechnet 12,6% „

Calciumbestimmung:

0,230 krystallwasserfreien Salzes gaben 0,0265 CaO oder 0,019 Ca,
demnach gefunden 8,2% Ca,
berechnet 8,07% „

v. Bromxylylsäure-Methylester.

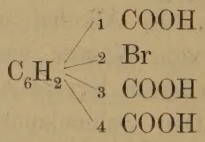
$$C_6H_2 \cdot \overset{1}{C}OO \cdot \overset{2}{C}H_3 \cdot \overset{3}{C}H_3 \cdot \overset{4}{B}r \cdot CH_3$$

Das mehrfach von mir angewandte Verfahren, den Ester durch Einleiten von Salzsäuregas in die Lösung der Säure in Methylalkohol darzustellen, führte auch hier leicht zum Ziel. Beim Verdunsten des Alkohols schieden grosse, sehr harte, monokline Säulen aus von angenehm aromatischem Geruch. In Alkohol und Aether war der Ester leicht löslich, von Wasser wurde nur sehr wenig aufgenommen. Die grössten Krystalle erhielt ich aus verdünntem Alkohol. Der Schmelzpunkt liegt bei 48°. Durch längeres Kochen mit alkoholischer Kalilauge verseifte ich einen Theil desselben, die wieder gewonnene Säure schmolz bei 167,5° und da ich annehmen durfte, nunmehr eine ganz reine Säure erhalten zu haben, verwandte ich diese zum Constitutionsnachweis, indem ich dieselbe mit Zink und Ammoniak entbromte. Es war Xylylsäure regenerirt worden, welche bei 127° schmolz, und damit der Beweis für obige Formel erbracht.

Der ferneren Oxydation gegenüber verhielt sich die v. Bromxylylsäure weit günstiger, als die isomere symmetrische Säure. Wenn auch ein Vorversuch, bei welchem

5 gr der Säure der Einwirkung von 11 gr Kaliumpermanganat in der Kälte überlassen wurden, zu keinem Erfolge führte, so ging doch die Oxydation bei einer Temperatur von 60—70° ungemein glatt von statten. Nach sechs Tagen waren die für 9 gr Säure berechneten 18 gr Permanganat vollständig verbraucht und die abfiltrirte Flüssigkeit liess sich mit Salzsäure stark ansäuern, ohne den geringsten Niederschlag zu erzeugen. Eine Absprengung von Carboxylgruppen hatte demnach, wie später bestätigt wurde, in Folge der benachbarten Stellung sämmtlicher Substitute der Wasserstoffatome des Benzolkerns, nicht stattgefunden. Die Lösung wurde verdampft, der Rückstand mit starker Salzsäure verriebeu und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb eine Säure, welche aus Wasser umkrystallisirt wurde.

v. Bromtrimellithsäure.

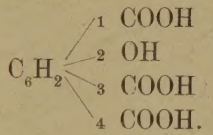


Dieser Körper, dem obige Formel entspricht, enthält kein Krystallwasser. In heissem Wasser leicht löslich, scheidet die Bromtrimellithsäure beim Erkalten der nicht zu sehr verdünnten Lösung als baumartig verzweigte, kleine Krystalle aus. Auf 225° erhitzt wird sie weich und sickert zusammen, ohne zu schmelzen, wahrscheinlich in Folge von Anhydridbildung, bei 241—42° schmilzt sie plötzlich glatt weg. Von Alkohol, Aether und anderen Lösungsmitteln wird sie leicht aufgenommen. Das Bariumsalz ist amorph und scheidet beim Wiederauflösen unlösliches, basisches Salz ab. Das Natronsalz, welches in Wasser leicht löslich ist, bildet concentrisch vereinigte, lange, seideglänzende Nadeln. Das Kaliumsalz besteht

aus baumartig verzweigten Nadeln, welche bereits an der Luft zerfliessen. Mit Eisenchlorid erzeugt das neutrale Ammonsalz einen rothbraunen, mit Kupfersulfat einen in Wasser löslichen hellblauen Niederschlag.

Silbersalze werden weiss gefällt. Da die Salze dieser Säure kaum geeignet zu analysischen Zwecken sind, so titrirte ich dieselbe mit $^1/_5$ Normal-Natronlösung: 0,102 gr v. Bromtrimellithsäure verbrauchten zur Sättigung 52 ccm Na HO Lösung, berechnet 53 ccm. Die beiden anderen in Betracht zu ziehenden Säuren würden weit weniger gebraucht haben. So für Bromxylidinsäure berechnet 39 ccm, Bromphtalsäure berechnet 41,6 ccm.

v. Oxytrimellithsäure.



Dieselbe wurde aus der v. Bromtrimellithsäure durch die Kalischmelze erhalten und unterscheidet sich nur wenig von der symmetrischen Oxytrimellithsäure. Der Schmelzpunkt liegt etwas höher, nämlich bei 250°. Bei dieser Temperatur jedoch tritt eine Zersetzung der Säure ein. In heissem Wasser ist sie leicht löslich, in kaltem schwer. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgelöst. Mit Eisenchlorid erzeugt auch diese Säure eine kirschrothe Färbung.

Vorliegende Untersuchungen wurden im chemischen Universitäts-Laboratorium zu Rostock ausgeführt.

Durch das am 24. August 1889 plötzlich erfolgte Ableben des Herrn Professor Dr. Jacobsen bin ich in die traurige Lage versetzt, meinem hochverehrten Lehrer für die mir freundlichst bei dieser Arbeit gewährte Unterstützung meinen innigen Dank nicht mehr aussprechen zu können.